

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-86022

(P2003-86022A)

(43)公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>2</sup> (参考)
H 01 B 1/06		H 01 B 1/06	A 4 G 1 4 6
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 5 G 3 0 1
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数24 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2002-123925(P2002-123925)
(22)出願日	平成14年4月25日 (2002.4.25)
(31)優先権主張番号	特願2001-200029(P2001-200029)
(32)優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者	日隈 弘一郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(72)発明者	福島 和明 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(74)代理人	100110434 弁理士 佐藤 勝

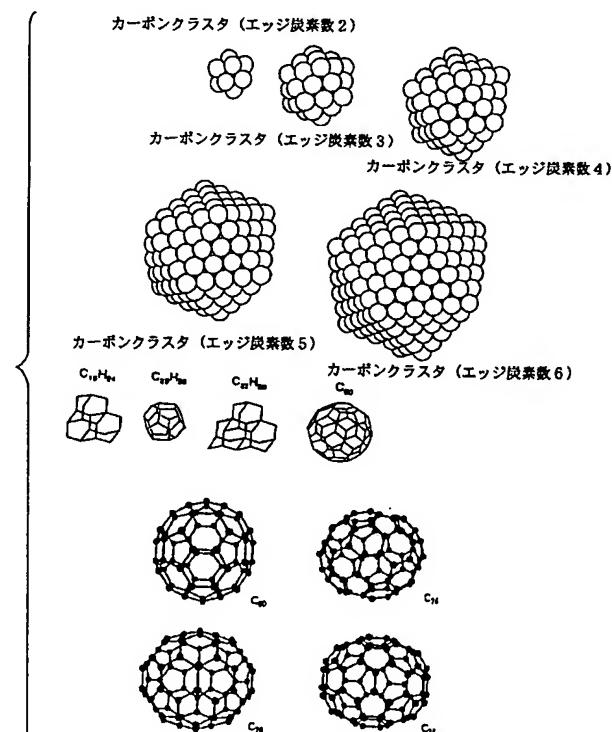
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 プロトン伝導体及びこれを用いた電気化学デバイス

## (57)【要約】

【課題】 水分の補給を不要とし、乾燥雰囲気中や高い温度領域でも使用可能とする。

【解決手段】 プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むプロトン伝導体が開示される。あるいは、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むプロトン伝導体である。各種酸官能基が導入された炭素クラスタ、特にフラーーエンやカーボンナノチューブなどの特異な分子構造を持つ炭素クラスタは、乾燥状態でもプロトン伝導性を示し、これにプロトンの解離を促進する物質を加えることにより飛躍的にプロトン伝導率が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項2】 上記炭素クラスタは、フラーーンであることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-COOH$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有することを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A-SO_3H$ 、 $-A-PO(OH)_2$ 、 $-A-SO_2NHSO_2-R^0$  ( $R^0$ は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$ )、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-COOH$  [ただし、AはO、R、O-R、R-O、O-R-Oのいずれかであり、Rは $C_xH_y$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$ )で表されるアルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A'-SO_3H$ 、 $-A'-PO(OH)_2$ 、 $-A'-SO_2NHSO_2-R^0$  ( $R^0$ は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$ )、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-COOH$  [ただし、A'はR'、O-R'、R'-O、R'-O-R''、O-R'-Oのいずれかであり、R'、R''は $C_xF_yH_z$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$ )で表されるフッ化アルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 上記プロトン受容部となり得る部位は、N、S、O、Pの少なくとも1種を構成元素として含むことを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 $-O-$ 、 $R-CO-R$ 、 $R-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OH$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-SiO-$  (ただし、いずれにおいてもRは炭化水素鎖を表す。) から選ばれる1種であることを特徴とする請求項6記載のプロトン伝導体。

【請求項8】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、水であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項9】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、ポリエチレンオキシドを主体とする高分子であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項10】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、1価以上のアルコール、若しくはその高分子量体であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

$N_1$  と上記プロトン受容部となり得る部位の数 $N_2$  の比率 $N_2/N_1$  が0.5~3となるように上記炭素クラスタと上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質とが混合されていることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項12】 プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項13】 上記炭素クラスタは、フラーーンであることを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項14】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-COOH$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有することを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項15】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A-SO_3H$ 、 $-A-PO(OH)_2$ 、 $-A-SO_2NHSO_2-R^0$  ( $R^0$ は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$ )、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-COOH$  [ただし、AはO、R、O-R、R-O、O-R-Oのいずれかであり、Rは $C_xH_y$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$ )で表されるアルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載のプロトン伝導体。

【請求項16】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A'-SO_3H$ 、 $-A'-PO(OH)_2$ 、 $-A'-SO_2NHSO_2-R^0$  ( $R^0$ は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$ )、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-COOH$  [ただし、A'はR'、O-R'、R'-O、R'-O-R''、O-R'-Oのいずれかであり、R'、R''は $C_xF_yH_z$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$ )で表されるフッ化アルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載のプロトン伝導体。

【請求項17】 上記プロトン受容部となり得る部位は、N、S、O、Pの少なくとも1種を構成元素として含むことを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項18】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 $-O-$ 、 $R-CO-R$ 、 $R-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OH$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-SiO-$  (ただし、いずれにおいてもRは炭化水素鎖を表す。) から選ばれる1種であることを特徴とする請求項17記載のプロトン伝導体。

【請求項19】 上記プロトンを放出可能な官能基の数 $N_1$  と上記プロトン受容部となり得る部位の数 $N_2$  の比率 $N_2/N_1$  が0.5~3となるように上記プロトンを放出可能な官能基を有する物質と上記炭素クラスタとが混合されていることを特徴とする請求項12記載のプロ

【請求項20】 上記プロトンを放出可能な官能基を有する物質が、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタであることを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項21】 第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る物質を含むことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項22】 燃料電池であることを特徴とする請求項21記載の電気化学デバイス。

【請求項23】 第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項24】 燃料電池であることを特徴とする請求項23記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素クラスタを用いた新規なプロトン伝導体に関するものであり、さらには、かかるプロトン伝導体を用いた電気化学デバイス、例えば燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、その高効率性やクリーンであることなどの理由から、次世代の環境配慮型電気エネルギー発生装置として注目され、各方面で盛んに開発が進められている。

【0003】 上記燃料電池においては、使われるプロトン伝導体の種類によって燃料電池自身を大別することができる。これは、使用温度や使用条件がプロトン伝導体の性質に強く依存するためである。このように、使用するプロトン伝導体の特性が電池性能に大きく影響することから、プロトン伝導体の性能向上が燃料電池の性能向上する上で大きな鍵となる。

【0004】 一般に、常温～100°C未満の温度範囲では、固体高分子フィルムからなるプロトン伝導性高分子膜が用いられている。具体的には、パーフルオロスルホン酸樹脂であるデュポン社製、商品名ナフィオン(Nafion)やゴア社の商品名ゴア膜などが代表例であり、その改良も進められている。あるいは、これらパーフルオロスルホン酸樹脂以外に、近年、学会や論文などにおいて、炭化水素系の高分子伝導膜に関する報告もなされている。

【0005】 上記プロトン伝導性高分子膜においては、膜中に水分を取り込むことにより、スルホン酸基から放出されるプロトンが容易に移動可能となる。このとき、膜の種類によって最適な含水量は異なるが、概ね高分子

はスルホン酸基が1000g当たり約1モル含まれることから計算すると、1モルのスルホン酸に対して約200gの水、すなわち約10モルの水分子が含まれていることになる。このように大量に含まれる水分子を利用して、いわゆるピークル伝導機構によって高いプロトン伝導率を実現している。なお、ピークル伝導機構は、解離したプロトンが水分子に水素結合した後、水分子とともに移動する伝導機構であり、あたかも水分子を乗り物のように使うため、そう呼ばれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のようなピークル伝導機構によりプロトン伝導を行うプロトン伝導性高分子膜では、晒される雰囲気の乾燥状態や温度によって膜中の水分量が大きく影響を受けることになる。例えば、乾燥雰囲気中では、高分子膜中の水分量が減少し、そのため膜のプロトン伝導度は急激に減少してしまう。同様に、温度上昇によっても膜中の水分量は蒸気圧の上昇とともに減少し、加湿によって水分量を補給しない限りプロトン伝導性が減少していく傾向にある。このように、上記ピークル伝導機構を利用してプロトン移動を行うプロトン伝導性高分子膜では、水分量が減少すると水分子の移動が困難になり、プロトン伝導性が大きく低下することから、水分量の補給が必要になるが、このことはプロトン伝導性高分子膜の使い方を難しいものとしており、実用化の妨げとなっている。

【0007】 本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、水分の補給が不要で、乾燥雰囲気中や高い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率を大幅に向上することが可能な新規なプロトン伝導体を提供することを目的とする。また、本発明は、緻密でガス遮断性にも優れたプロトン伝導体を提供することを目的とする。さらに本発明は、雰囲気に影響されることなく優れた性能を発揮する電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者らは長期に亘り鋭意研究を重ねてきた。その結果、各種酸官能基が導入された炭素クラスタ、特にフラーレンやカーボンナノチューブなどの特異な分子構造を持つ炭素クラスタが乾燥状態でもプロトン伝導性を示すこと、さらにはプロトンの解離を促進する物質を加えることにより飛躍的にプロトン伝導率が向上することを見出すに至った。

【0009】 すなわち、本発明のプロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするものであり、あるいは、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするもので

第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするものであり、若しくは、第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするものである。

【0010】プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ（プロトン解離能を有する炭素クラスタ）は、乾燥状態でもプロトンが解離し、しかも解離したプロトンは、常温を含む広い温度域（例えば約160℃～-40℃の範囲）で高伝導性を発揮する。一方、プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進する。プロトン受容部（-O-など）が非共有電子対を持ち、そこでプロトンとの間に水素結合を作り易く、たとえプロトンが電離していても全体としてエネルギー的に安定化するからである。

【0011】本発明において、プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進するのみで、プロトン伝導性高分子膜においてビーグル伝導機構を担う水分子とは役割を異にしており、プロトンが移動しても上記物質がそれに伴って移動することはなく、安定に存在する。プロトン伝導性高分子膜では、上記ビーグル伝導機構を円滑に進めるために十分な量の水を常に供給する必要があるが、本発明のプロトン伝導体では、プロトンの解離を促進するに足るだけの添加でよく、余分な水分量が必要ないことから、水分の補給は不要である。

【0012】プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタとから構成する場合にも同様であり、この場合には、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタがプロトンの解離促進、及びプロトン伝導の役割を担うことになる。特に、両者を炭素クラスタの誘導体とすれば、構造的により緻密にこれら成分を配置することができ、プロトン伝導体の緻密化、及び円滑なプロトンの供与が実現され、プロトン伝導性の向上やガス遮断性の向上に繋がる。

【0013】また、本発明の電気化学デバイスは、第1極と、第2極との間にマトリックスとして上記のようなプロトン伝導体を挟持させてるので、これまでのプロトン伝導性高分子膜をプロトン移動媒体とする燃料電池と異なり、加湿装置等は不要であり、システムの小型化、簡易化が実現される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用したプロトン伝導体及び電気化学デバイスについて、図面を参照しな

【0015】本発明のプロトン伝導体は、基本的には、プロトン（H<sup>+</sup>）を放出可能な官能基（プロトン解離性の基）が導入された炭素クラスタを主成分とするものである。かかるプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動し、イオン伝導性が発現される。母体となる炭素クラスタには、任意のものを使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが必要である。

【0016】上記炭素クラスタとは、通常は、数個から数百個の原子（炭素）が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。このとき、炭素-炭素間結合の種類は問わず、また、100%炭素のみで構成されていなくともよく、他原子の混在もあり得る。かかる炭素クラスタには、種々のものがあり、例えばC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>82</sub>などに代表されるフラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つものの、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）等を挙げることができる。フラーレンやカーボンナノチューブのS P 2結合は、一部にS P 3結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

【0017】図1に、炭素原子が多数個集合してなる球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスタを示す。上記フラーレンは、これに属する。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した種々の炭素クラスタを図2に示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。図3は、チューブ状炭素クラスタを示すものである。チューブ状炭素クラスタには、直径が数nm以下、代表的には1～2nmのカーボンナノチューブ（CNT）と呼ばれるものと、直径が数nm以上、巨大なものでは直径が1μmにも達するカーボンナノファイバー（CNF）と呼ばれるものがある。また、特にCNTには、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ（SWCN T）（図3a参照）と、2以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）（図3b参照）の2種類が知られている。また、炭素クラスタの大部分の炭素原子がS P 3結合していると、図4に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。図5は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、上記母体に適用できる。

【0018】一方、上記炭素クラスタに導入されるプロトン（H<sup>+</sup>）を放出可能な官能基（プロトン解離性の

$\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有する官能基、例えば $-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{A}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-\text{R}^0$  ( $\text{R}^0$ は、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CH}_3$ )、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{A}-\text{COOH}$  [ただし、 $\text{A}$ は $\text{O}$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{O}-\text{R}$ 、 $\text{R}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{R}-\text{O}$ のいずれかであり、 $\text{R}$ は $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$ ) で表されるアルキル部位である。] で表される官能基を挙げることができる。あるいは、 $-\text{A}'-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{A}'-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{A}'-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-\text{R}^0$  ( $\text{R}^0$ は、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CH}_3$ )、 $-\text{A}'-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{A}'-\text{COOH}$  [ただし、 $\text{A}'$ は $\text{R}'$ 、 $\text{O}-\text{R}'$ 、 $\text{R}'-\text{O}$ 、 $\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$ 、 $\text{O}-\text{R}'-\text{O}$ のいずれかであり、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ は $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$  ( $1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$ ) で表されるフッ化アルキル部位である。] で表される官能基であってよい。

【0019】また、上記プロトンを放出可能な官能基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などを炭素クラスタに導入してもよい。具体的には、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{N}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ などである（ここで $\text{R}$ はアルキル基を表す）。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトンを放出可能な官能基からプロトンが解離し易くなり、これらの官能基を介して移動し易くなる。

【0020】炭素クラスタに導入する上記官能基の数は、炭素クラスタを構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、例えばフーレンの場合、フーレンの $\pi$ 電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、上記官能基の数は、フーレンを構成する炭素数の半分以下であることが好ましい。

【0021】炭素クラスタに上記プロトン放出可能な官能基を導入するには、例えば、先ず炭素系電極のアーク放電によって炭素クラスタを合成し、続いてこの炭素クラスタを酸処理するか（硫酸などを用いる）、さらに加水分解等の処理を行うか、またはスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行えばよい。これによって、目的生成物である炭素クラスタ誘導体（プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ）を容易に得ることができる。

【0022】例えば、炭素クラスタであるフーレンに上述した官能基を導入したフーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクまたはフーレン誘導体の集合体として示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の官能基（例えば $\text{OSO}_3\text{H}$ 基）に由来するプロト

を起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。一つのフーレン分子中にはかなり多くの官能基を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現する理由である。

【0023】また、これらの誘導体分子の母体となるフーレンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが官能基における水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。プロトンの伝導は、導入された基を介したもののが大きく寄与しているものと考えられるが、フーレン誘導体の場合には、フーレン分子の求電子性の性質により、外郭を経由した伝導も含まれる可能性がある。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示すもう一つの理由である。

【0024】かかるプロトン伝導体は、その殆どが、フーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また比較的清浄で、プロトン伝導特性に悪影響を与えるような汚染物質も含まれていない。さらに、フーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的、さらには他の種々の観点からみて、フーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料である。

【0025】以上のように、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタは、それ自体でも酸の官能基の空間的密度が高いといった構造的性質や、母体である炭素クラスタ（例えばフーレン）の電子的性質などによりプロトンが解離し、各サイト間をホッピングし易い構造が実現できるため、乾燥状態であってもプロトンの伝導が実現される。ただし、プロトン伝導率はこれだけでは不十分であり、その改良が望まれる。そこで、本発明者らは、様々な思考錯誤を重ねた結果、これに所定量の新たな成分、具体的にはプロトン受容部となり得る部位を有する物質を第2の成分として加えることにより、プロトンの解離が促進され、上記材料中の伝導プロトン密度が飛躍的に増加し、プロトン伝導率が大幅に上昇することを見出した。

【0026】かかるプロトン受容部となり得る部位を有する物質としては、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{P}$ のような原子を上記部位の構成元素として含む化合物が適しており、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ 、 $-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{Si}-$ （ただし、いずれにおいても $\text{R}$ は炭化水素鎖を表す。）などの部位をプロトン受容部として含む化合物が好適である。このプロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進する機能さえ有していればよく、ビーグル機能は必要ない。したがって、ある程度大

【0027】具体的な物質としては、先ず、 $-O-$ を含む物質として、水、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、シロキサン類、クラウンエーテル類などを挙げることができる。 $-OH$ を含む物質としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコール、ポリプロピルアルコール、ポリフェノール、ポリスチリルアルコールなどを挙げることができる。 $-S-$ を含む物質としては、ジメチルスルフォキシド、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィド、ポリブチレンスルフィド、ポリアルフェニレンスルフィド、シクロスルフィド類などを挙げることができる。 $-NH-$ を含む物質としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリブチレンイミン、ポリベンズイミダゾール類などを挙げることができる。 $-O-CO-O-$ を含む物質としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネートなどを挙げることができる。勿論、これらに限定されるものでないことは言うまでもない。

【0028】上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質として、水よりも蒸気圧の低いものを用いることにより、水よりも高い温度領域で使用できるなど、種々の利点を得ることができる。したがって、上記物質としては、ある程度高い沸点を持つものが好ましい。ここで、要求される沸点は、プロトン伝導体を何度の環境で使用するかによって決まり、例えば室温で使用するならば室温以上（例えば水を使って室温領域で使用することも可能である。）、100℃近辺で使用するならばそれ以上ということになる。沸点が使用温度を下回ると、プロトン伝導体中に上記物質を保持することができない。安定性をも考慮すると、上記沸点は使用温度より十分に高い温度、例えばプラス50℃程度に設定するが好ましい。

【0029】上記のようなプロトン受容部となり得る部位を有する物質の適切な混入量は、プロトンを放出可能な官能基の数と密接に関係している。実際には、上記官能基の数 $N_1$ に対するプロトン受容部となり得る部位の数 $N_2$ の比率（ $N_2/N_1$ ）が0.5～3となるように、上記プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスターに上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質を混入したときに顕著に効果を発揮する。上記比率が0.5未満であると、上記物質に由来するプロトン受容部となり得る部位の数が上記官能基の数の半分未満ということになり、官能基からのプロトンの解離が不十分となり、材料（プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスター）が本来有するプロトン伝導性を十分に発揮で

料全体に対する官能基の密度が減少したり、あるいは上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質の占有する体積などが大きくなり過ぎて、かえってプロトン伝導率が低下したり、またはガスの遮断性が低下するといった悪影響が出始める虞がある。最も有効なのは、上記官能基の数とプロトン受容部となり得る部位の数が同数となるように、上記プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスターに上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質を混入することである。

【0030】以上が本発明の基本的な構成であるが、上記とは逆に、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスターとの組み合わせとすることも可能である。特に、両者の母体をフラーインに代表されるような炭素クラスターとすることが効果的である。プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスター（フラーイン誘導体）と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスター（フラーイン誘導体）との組み合わせとすれば、プロトン解離源である第2の成分も同様の分子構造を有し、球形の形状を有することになり、かかる第2の成分を混入することによって、構造的により緻密に各成分を配置することができるとなり、プロトン伝導体の緻密化及びスムーズなプロトン供与が実現される。その結果、プロトン伝導性の向上やガス遮断性の向上といった効果を得ることができる。

【0031】上記プロトン伝導体は、そのまま所望の形状、例えばペレットや薄膜に加圧成形したり、濾過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不要であり、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。特に、第2の成分として高分子材料を用いた場合には、これがバインダーとしての機能も果たし、良好な成膜性、成形性が付与される。勿論、バインダーとして第3の成分を加えることも可能である。第3の成分として使用可能な高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害せず、成膜性を有するものなら、特に限定はない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。具体例としては、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0032】上記本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに使用することができる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挿持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体として上記プロトン伝導体を用いることができる。具体的には、第1極や第2極がガス電極である電気化学デバイス、第1極や第2極に活物質性電極を用いた電気化学デバイスなどである。

【0033】以下、上記プロトン伝導体を燃料電池に適

メカニズムは図6の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極（たとえば水素極）2と第2極（たとえば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトン（H<sup>+</sup>）は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0034】図7には、本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池の一例を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互に対向する負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。上記負極2は端子8を、正極3は端子9を有しており、これら端子8, 9から起電力が取り出される。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（H<sub>2</sub>）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素（空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0035】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、水を供給する加湿装置等は不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0037】実施例1

C<sub>60</sub> フラーレンの粉末2gを発煙硫酸30mL中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、冰浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、文献（Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）に示されている、部分的に水酸基とOSO<sub>3</sub>H基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると確認できた。合成されたフラーレン誘導体は、C<sub>60</sub>(OSO<sub>3</sub>H)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>である。

【0038】上記の粉末を乾燥させた後、所定量の水を第2の成分として混入し、乳鉢でよく混合した。この水を加えた粉末80mgを秤取し、直径15mmの円形ペ

の時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はペインダー樹脂等を一切含まないにもかわらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。

【0039】成形したペレットを用い、交流インピーダンス法によって伝導率を測定した。測定に際しては、まず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下、室温で行った。

【0040】成形したペレットのインピーダンスを測定すると、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれて金電極との間で荷電粒子のプロッキングが生じていることを示しており、当然、金電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーレンの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0041】上記高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子（プロトン）の伝導率を求めることができる。図8は、第2の成分である水の添加量と伝導率の関係を示すものである。この図8から明らかなように、水の添加量が15重量%の時に伝導率はほぼ最大値に達し、その後はあまり変化していない。一方、20重量%よりも多い添加量では、材料が軟化し良好なペレットの形成が難しくなった。このことは、膜を作製する際にも問題になり、ガスの遮断性にも問題が起るものと考えられる。したがって、水の添加量は、20重量%以下〔すなわち、官能基の数N<sub>1</sub>に対するプロトン受容部となり得る部位の数N<sub>2</sub>の比率（N<sub>2</sub>/N<sub>1</sub>）が3以下〕に設定することが好ましいと言える。

#### 【0042】実施例2

分子量約600の低分子量ポリエチレンオキシド（PEO）は、粘性の高い液体であり、これと、プロトン供給源となるC<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]<sub>6</sub>を、PEOに含まれるエーテル結合（-O-）の数と、C<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]<sub>6</sub>中のSO<sub>3</sub>Hの数の比が1:1になるように混合した。混合物は泥状の形態を有しており、これをシート状に成型し、その伝導率を測定した。

【0043】この際、元々含まれる微量な水分を放出させるために100℃に保持し、その温度での伝導率を測定したところ、1.2×10<sup>-3</sup>S/cmの伝導率となつた。これは、水ではなく、PEOの-O-サイトがプ

としてプロトンが伝導したものと考えられる。また、水を用いない系としては非常に高い伝導率であり、これは、PEOの含有率が上記の比で1:1と非常に低く、プロトン発生源である材料の含有率が多いことにも由来していると思われる。したがって、第2の成分であるPEOが非常に低い含有率でも有効に働き、高いプロトン伝導性をもたらしているものと考えられる。

#### 【0044】実施例3

分子量約10000のPVAの水溶液と、プロトン供給源となるC<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]<sub>6</sub>の水溶液を、PVAに含まれる-OHの数と、C<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]<sub>6</sub>中のSO<sub>3</sub>Hの数の比が1:1になるように混ぜ、それをキャスト法により製膜した。これを100℃に保持して、その温度での伝導率を測定したところ、4.3×10<sup>-3</sup> S/cmの伝導率となった。これは、水ではなく、PVAの-OHサイトがプロトンの電離ホストとなり、それらをホッピングサイトとしてプロトンが伝導したものと考えられる。また、水を用いない系としては非常に高い伝導率であり、これは、PVAの含有率が上記の比で1:1と非常に低く、プロトン発生源である材料の含有率が多いことにも由来していると思われる。したがって、第2の成分であるPVAが非常に低い含有率でも有効に働き、高いプロトン伝導性をもたらしているものと考えられる。

#### 【0045】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、水分量の補給が不要で、乾燥雰囲気中や高

い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率に優れたプロトン伝導体を提供することができる。また、本発明によれば、緻密でガス遮断性にも優れたプロトン伝導体を提供することができる。さらに、本発明によれば、雰囲気に影響されることなく優れた性能を発揮する電気化学デバイス、例えば燃料電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】母体となるカーボンクラスタの種々の例を示す模式図である。

【図2】カーボンクラスタの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図3】カーボンクラスタのさらに他の例（チューブ状炭素質）を示す模式図である。

【図4】カーボンクラスタのさらに他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図5】カーボンクラスタのさらに他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図6】プロトン伝導体におけるプロトン伝導の様子を示す模式図である。

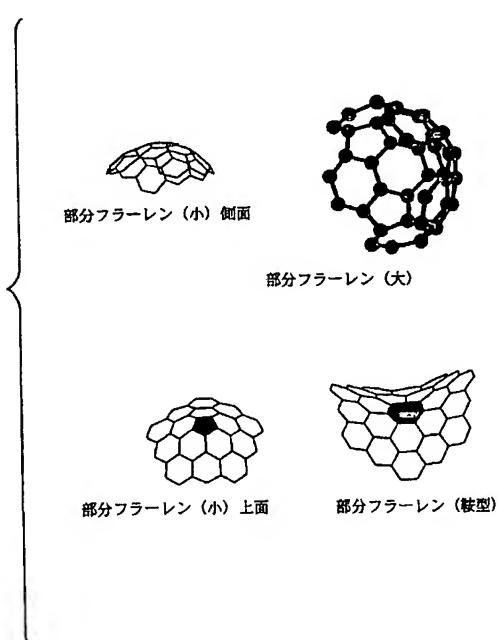
【図7】燃料電池の概略構成図である。

【図8】水分添加量と伝導率の関係を示す特性図である。

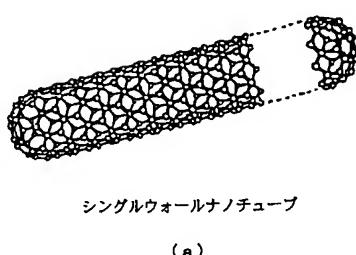
#### 【符号の説明】

1 プロトン伝導部、2 第1極（負極）、3 第2極（正極）、2a, 3a 触媒、

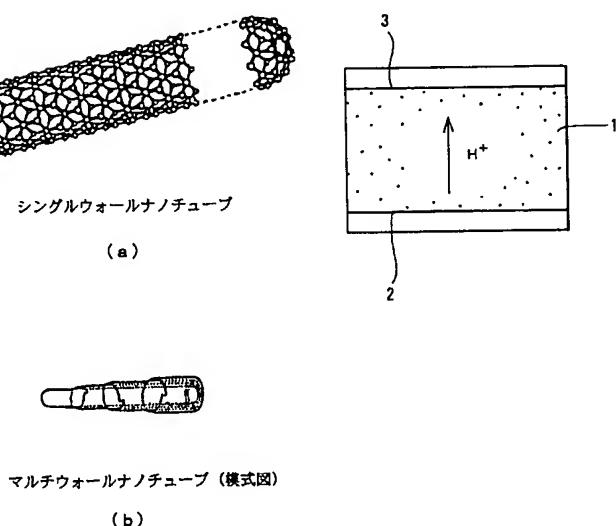
【図2】



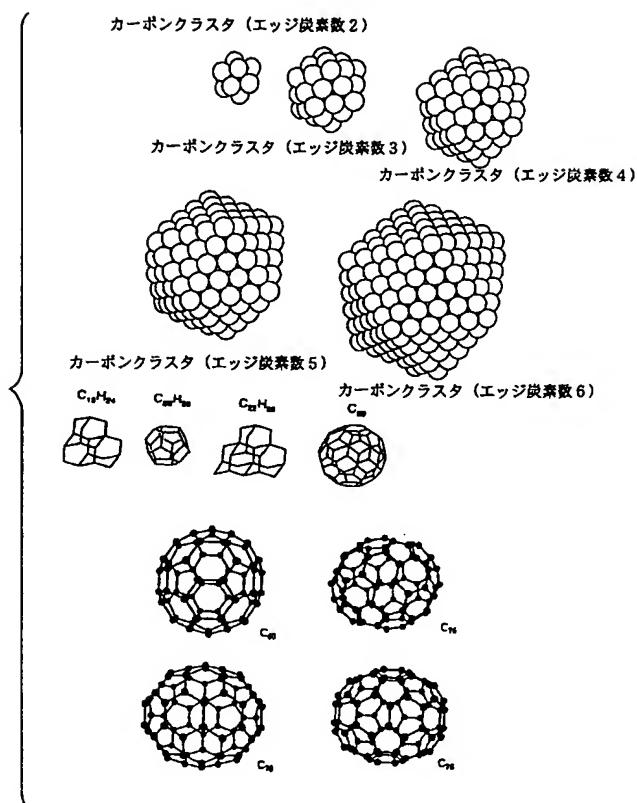
【図3】



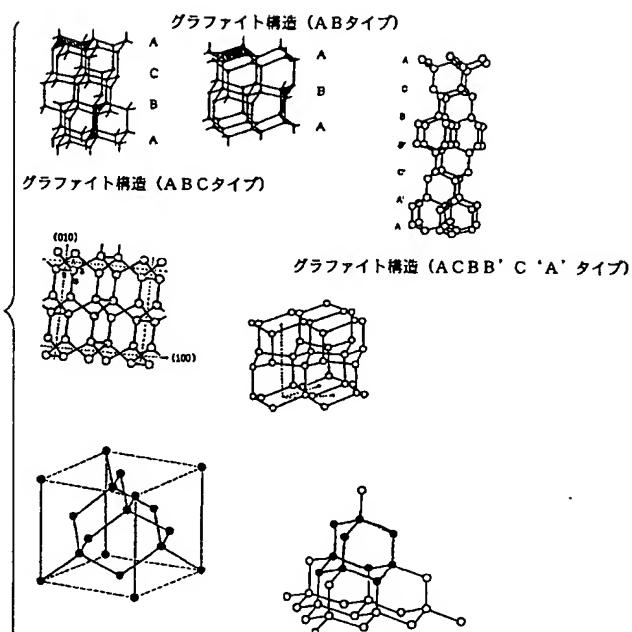
【図6】



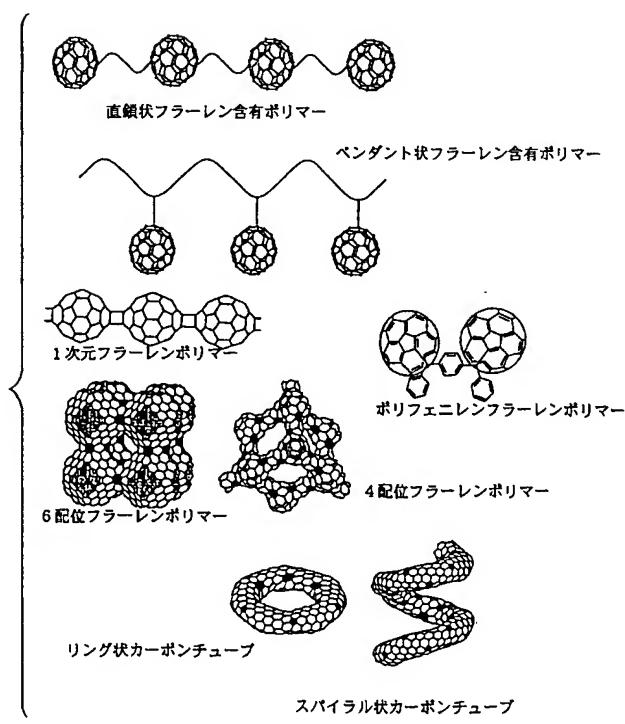
【図1】



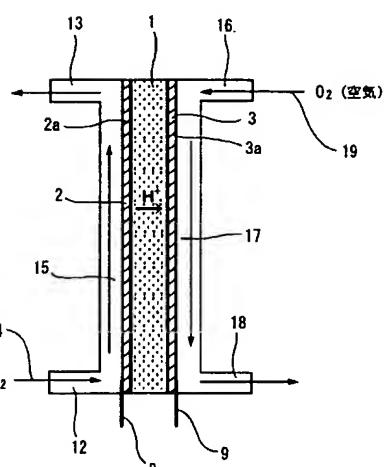
【図4】



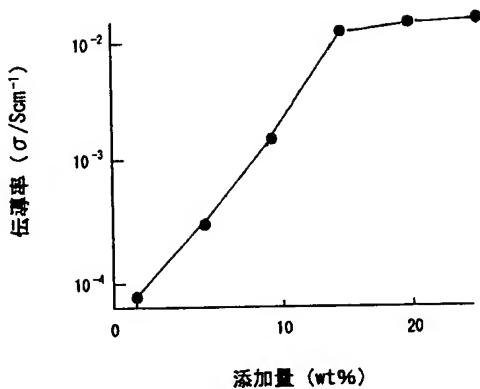
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA08 AA15 AA29 AC19 AD24  
BA04 CB32 CB36 CB37  
5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 EE05 EE17 EE18 HH00  
HH05